

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 464602

(61) Зависимое от авт. свидетельства —

(22) Заявлено 03.01.74 (21) 1988192/23-5

с присоединением заявки № —

(32) Приоритет —

Опубликовано 25.03.75. Бюллетень № 11

Дата опубликования описания 08.09.75

(51) М. Кл. С 08g 33/20

(53) УДК 678.84(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Н. Н. Корнеев, Ю. Л. Лелюхина, Е. Г. Корабельникова
и А. С. Чепкасова

(71) Заявитель

—

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАЛКИЛГАЛОГЕНАЛЮМОКСАНОВ

1

Изобретение касается способа получения полиалкилгалогеналюмоксанов, которые могут найти применение в качестве компонентов катализатора при полимеризации полярных мономеров, диеновых углеводородов, олефинов.

Известен способ получения полиалкилгалогеналюмоксана медленным гидролизом соответствующих галоидзамещенных алюминийалкилов.

Такой метод характеризуется небольшой скоростью реакции, маленьким выходом и загрязненностью конечных продуктов.

Согласно предложенному способу для увеличения выхода и чистоты полиалкилгалогеналюмоксанов подвергают взаимодействию полиалюмоксаны общей формулы



где R — алкил, $n=25-30$, с алюминийгалогенидом при температуре от 0 до 150°C в среде углеводородного растворителя и атмосфере инертного газа.

После удаления растворителя и алюминийдигалогенида при пониженном давлении получают с хорошим выходом полиалкилгалогеналюмоксаны. Причем реакцию можно проводить и с полным замещением алкильных групп в полиалкилалюмоксане на галоген.

2

Пример 1. В круглодонную колбу (объем 0,25 л) ротационного испарителя, снабженного вращающимся устройством для перемешивания, воронкой с противодавлением, обратным холодильником, загружают в токе инертного газа 26 г $AlCl_3$, затем из воронки дозируют 60 мл 50%-ного раствора полиизобутилалюмоксана в бензоле. Полученную таким образом реакционную массу кипятят при перемешивании в течение 1 часа при температуре 80°C. После чего проводят отгонку растворителя (бензола) и изобутилалюминийдихлорида при температуре 150°C и остаточном давлении 0,5 мм рт. ст.

Получают 12,5 г хлорированного полиалюмоксана, который представляет собой желтоватый порошок, растворимый в бензоле. Выход полимера составляет 83,3%.

Состав полученного продукта

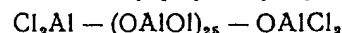
20 Вычислено, %: O 19,3; Al 33,7; Cl 47,0.

Мол. вес 2160

Найдено, %: C 2,0; O 19,6; Al 33,4; Cl 46,0.

Мол. вес 2200

25 Химическая формула продукта



Пример 2. В аналогичных условиях примера 1 загружают 8,45 г $AlCl_3$ и 80 мл 30%-ного раствора полиизобутилалюмоксана

в бензоле и проводят реакцию с последующим удалением примесей. При этом получают 16,2 г продукта. Выход полимера составляет 75%.

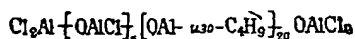
Состав полученного продукта

Вычислено, %: C_4H_9 43,8; O 16,05; Al 27,9; Cl 12,25

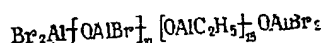
Мол. вес 2600

Найдено, %: C_4H_9 45,2; O 16,3; Al 26,5; Cl 12,0

Химическая формула синтезированного полиалкилгалогеналюмоксана



Пример 3. 30 г полиэтилалюмоксана растворяют в 30 г бензола. Полученный раствор приливают к 60 г $AlBr_3$, реакционную массу перемешивают и нагревают аналогично примеру 1. Затем удаляют растворитель при температуре $150^\circ C$ и пониженном давлении. При этом получают 40 г продукта, химическая формула которого



Выход полимера составляет 97%.

Состав полученного полиалкилгалогеналюмоксана

Вычислено, %: C_2H_5 16; O 15,4; Al 27; Br 41,6

Мол. вес 2700

Найдено, %: C_2H_5 15; O 15,7; Al 27,2; Br 42,1

Пример 4. В четырехгорлую колбу объемом 0,5 л, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холо-

дильником, загружают 32,6 г $AlCl_3$ и охлаждают ее до $-10^\circ C$. Затем из капельной воронки медленно добавляют 150 мл диэтилового эфира так, чтобы температура не превышала $0^\circ C$.

К полученному эфирату хлористого алюминия при $0^\circ C$ добавляют 30 г 50%-ного раствора полиметилалюмоксана в бензоле. Все растворители перед употреблением подвергают осушке. Реакционную массу выдерживают при $0^\circ C$ в течение 30 мин, а затем температуру повышают до $35^\circ C$ и начинают отгонку растворителей, постепенно повышая температуру до $100^\circ C$. Далее проводят вакуумную отгонку растворителя при $150^\circ C$ и остаточном давлении 2 мм рт. ст. в аппарате ротационного типа. Получают 14 г твердого белого порошка следующего состава, %: Al 33,6; O 18,9; Cl 57,5, мол. вес 1780. Полученный продукт хорошо растворим в бензоле. Структура всех полученных соединений подтверждена ИК-спектрами.

Предмет изобретения

Способ получения полиалкилгалогеналюмоксанов, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода и чистоты полиалкилгалогеналюмоксанов,

подвергают взаимодействию полиалюмоксаны общей формулы



где R — алкил, $n=25-30$, с алюминийгалогенидом при температуре от 0 до $150^\circ C$ в среде углеводородного растворителя и атмосфере инертного газа.

Составитель В. Комарова

Редактор Т. Загребельная

Техред Т. Курилко

Корректор О. Тюрина

Закз 2500/15

Изд. № 578

Тираж 559

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР

по делам изобретений и открытий
Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Салунова, 2

Union of Soviet
Socialist
Republics



Council of
Ministers of the
USSR, State
Committee on
Inventions and
Discoveries

Patent Specification for an inventor certificate

(11) **464602**

(61) Dependent on inventor certificate No. (blank)

(22) Filing Date: 03-Jan-1974

(21) Appl. No.: 1988192/23-5

(32) Priority:

Published: 25-March-1975, Bulletin No. 11
Specification Published: 08-September-1975

(51) Int. Cl. C 08g 33/20

(53) Universal Decimal
Classification: 678.84
(088.8)

(72) Inventor(s): Korneev, N. N.; Lelyukhina, Yu. L.; Korabelnikova, E. G.; Chepkasova, A. S.

(71) Applicant: --

(54) Title of the Invention: Method for Producing Polyalkyl Halogenoalumoxanes

The invention relates to a method for producing polyalkyl halogenoalumoxanes, which can be used as catalyst components during polymerization of polar monomers, diene hydrocarbons, and olefins.

There is a known method for producing a polyalkyl halogenoalumoxane by subjecting the corresponding halo-substituted aluminum alkyls to slow hydrolysis.

According to the method proposed herein, polyalumoxanes of the general formula



(where R is an alkyl, and n is 25 to 30) are reacted with an aluminum halide at a temperature of 0 to 150°C in a hydrocarbon solvent medium and an inert gas atmosphere in order to improve the yield and purity of polyalkyl halogenoalumoxanes.

The polyalkyl halogenoalumoxanes are obtained with a satisfactory yield after the solvent and aluminum dihalide have been removed at a reduced pressure. The reaction may also be conducted when the alkyl groups in the polyalkyl alumoxane are completely substituted by a halogen.

Example 1

26 g of AlCl_3 was introduced in an inert gas stream into the round-bottom flask (volume: 0.25 L) of a rotary evaporator equipped with a rotating stirrer, back-pressure funnel, and reflux cooler; and 60 mL of a 50% solution of polyisobutyl alumoxane in benzene was then metered out from the funnel. The reaction mass thus obtained was boiled under stirring for 1 hour at a temperature of 80°C . The solvent (benzene) and isobutyl aluminum dichloride were then distilled off at a temperature of 150°C and a residual pressure of 0.5 mm Hg.

The product was 12.5 g of chlorinated polyalumoxane, which as a yellowish powder soluble in benzene. The polymer yield was 83.3%.

Composition of the product obtained

Calculated, %: O 19.3, Al 33.7, Cl 47.0

Molecular weight: 2160

Actual, %: C 2.0, O 19.6, Al 33.4, Cl 46.0

Molecular weight: 2200

Chemical formula of the product



Example 2

8.45 g of AlCl_3 and 80 mL of a 30% solution of polyisobutyl alumoxane in benzene were introduced in the same manner as in example 1, a reaction was performed, and impurities were removed thereafter. This yielded 16.2 g of a product. The polymer yield was 75%.

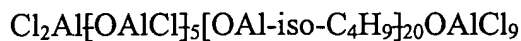
Composition of the product obtained

Calculated, %: C_4H_9 43.8, O 16.05, Al 27.9, Cl 12.25

Molecular weight: 2600

Actual, %: C₄H₉ 45.2, O 16.3, Al 26.5, Cl 12.0

Chemical Formula of Synthesized Polyalkyl Halogenoalumoxane



Example 3

30 g of polyethyl alumoxane was dissolved in 30 g benzene. The resulting solution was poured into 60 g of AlBr₃, and the reaction mass was stirred and heated in the same manner as in example 1. The solvent was then removed at a temperature of 150°C and a reduced pressure. This yielded 40 g of a product with the following chemical formula.



The polymer yield was 97%.

Composition of polyalkyl halogenoalumoxane

Calculated, %: C₂H₅ 16, O 15.4, Al 27, Br 41.6

Molecular weight: 2700

Actual, %: C₂H₅ 15, O 15.7, Al 27.2, Br 42.1

Example 4

32.6 g of AlCl₃ was introduced into a four-neck flask that had a capacity of 0.5 L and was equipped with a stirrer, thermometer, dropping funnel, and a reflux cooler, and the system was cooled to -10°C. 150 mL of diethyl ether was slowly added from the dropping funnel so that the temperature did not exceed 0°C.

30 g of a 50% solution of polymethyl alumoxane in benzene was added at 0°C to the resulting aluminum chloride esterquat. All the solvents were dried before being used. The reaction mass was kept at 0°C for 30 minutes, the temperature was then raised to 35°C, and distillation of the solvents was started while the temperature was being raised to 100°C. The solvent was then distilled in a vacuum at 150°C and a residual pressure of 2 mm Hg in a rotary apparatus. 14 g of a solid white powder was obtained. The powder had a molecular weight of

1780 and contained 33.6% Al, 18.9% O, and 57.5% Cl. The product thus obtained dissolved well in benzene. The structures of all the compounds thus obtained were confirmed based on IR spectra.

Claims

A method for producing polyalkyl halogenoalumoxanes, characterized in that polyalumoxanes of the general formula



(where R is an alkyl, and n is 25 to 30) are reacted with an aluminum halide at a temperature of 0 to 150°C in a hydrocarbon solvent medium and an inert gas atmosphere in order to improve the yield and purity of the polyalkyl halogenoalumoxanes.